

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

© 2009 И. В. Кавецкая¹, Т. В. Волошина¹, В. А. Караванский², В. И. Красовский²

¹ Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

² Центр естественно-научных исследований института общей физики РАН им. А.М. Прохорова, ул. Вавилова 38, корп. Л-2, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию: 24.02.2009 г.

Аннотация. Исследованы оптические свойства коллоидных растворов золота, полученных методом лазерной абляции в спирте. Экспериментальные спектры поглощения промоделированы на основе теории Максвелла-Гарнета для среды с эффективной диэлектрической проницаемостью и теории рассеяния Ми. Проведена оценка параметров наночастиц золота. Наблюдалось влияние металлических наночастиц на интенсивность фотолюминесценции раствора красителя Rhodamine 101 в спирте в случае, когда возбуждающее излучение лежит в области плазменного резонанса. Рост интенсивности излучения может быть связан с резонансным взаимодействием между молекулами красителя и наночастицами золота.

Ключевые слова: наночастицы, лазерная абляция в жидкости, металлические коллоиды, плазменный резонанс.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особый интерес проявляется к исследованию различных наносистем и в частности монодисперсных коллоидных растворов наночастиц. Способы формирования металлических коллоидов и изучение их характеристик привлекают внимание благодаря ряду их свойств, перспективных для использования в оптике, химии и биологии. В частности, большой интерес представляют их высокие оптические нелинейности, обусловленные ярко выраженным эффектом усиления поля непосредственно вблизи частиц за счет плазменного резонанса. Наличие подобных специфических свойств служит основанием для более детального исследования наноразмерных структур, их свойств и способов получения.

Хорошо известно явление поверхностного плазменного резонанса, связанное с существованием поверхностных электромагнитных волн на границе металла и диэлектрика, которые экспоненциально затухают вглубь от границы в обе стороны, при этом волновой вектор зависит от диэлектрической проницаемости как металла, так и окружения в тонком приграничном слое. На основе этого явления создаются эффективные датчики, регистрирующие изменение в поверхностном слое металла. В последнее время повышенное внимание уделяется исследованию поверхностного плазменного резо-

нанса в металлических частицах, размер которых меньше или сравним с глубиной проникновения электромагнитной волны в металл [1, 2]. Сущность данного явления состоит в резонансе между внутренними коллективными колебаниями электронов в металле с колебаниями, генерируемыми распространяющейся электромагнитной волной.

Одно из новых направлений исследований связано с изменением граничных условий, влияющих на характеристики спонтанного излучения. Первое наблюдение изменения скорости флуоресценции сложной молекулы красителя вблизи металлической или диэлектрической поверхности было проведено в работах [3, 4]. Граничные условия искажают спектральную структуру мод, в которые атом может спонтанно излучать, и это влияет на скорость спонтанного излучения. Такое влияние особенно существенным может быть вблизи наноструктур, искажающих распределение поля на расстояниях, меньше длины волны излучения или сравнимых с ней. Таким образом, значительный интерес представляет флуоресценция атомов и молекул вблизи нанобъектов. В данной работе представлены результаты исследования коллоидных растворов золота, определены параметры наночастиц, обнаружено их влияние на спектр люминесценции раствора красителя Rhodamine 101 в этаноле.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые коллоидные растворы формировались методом лазерной абляции золотой мишени в этиловом спирте [5]. Данный метод заключается в том, что лазерный пучок фокусируется сквозь прозрачную для него жидкость на поверхность металлической мишени. Взаимодействие мощного лазерного излучения с поглощающими средами приводит к абляции последних и распылению их материала в окружающую среду. При больших коэффициентах поглощения толщина удаляемого слоя весьма мала и составляет от единиц до нескольких десятков нанометров. Наночастицы образуются вследствие столкновения молекул вещества мишени друг с другом в процессе адиабатического расширения и рекомбинации плазменного факела в разреженном газе.

При лазерной абляции твердых тел в жидкостях длина свободного пробега молекул на несколько порядков величины меньше, чем в вакууме, так как испаренный материал мишени испытывает столкновения с парами окружающей мишень жидкости. В первом приближении давление паров жидкости близко к давлению ее насыщенных паров при температуре мишени, т.е. составляет сотни атмосфер. Это обстоятельство, безусловно, оказывает влияние на распределение частиц по размерам. Кроме того, в замкнутом объеме жидкости образовавшиеся наночастицы могут вновь вернуться в лазерный пучок вследствие ее конвективного движения, что при достаточно большом поглощении на длине волны лазерного излучения может приводить к изменению их функции распределения по размерам по мере облучения.

При получении коллоидных растворов золота использовался неодимовый лазер с пассивной модуляцией добротности, длиной волны 1.06 мкм, длительностью импульса 350 пс, частотой повторения 100 Гц и энергией в импульсе 6,5 мДж. Лазерный пучок, диаметр которого составлял 2 мм, фокусировался сквозь прозрачную для него жидкость на поверхность металлической мишени. Поверхность жидкости оставалась свободной, а толщина ее слоя над поверхностью мишени составляла несколько миллиметров.

Спектры пропускания регистрировались спектрофотометром SHIMADZU. Диапазон измерений составлял 190—1100 нм.

Фотолюминесценция возбуждалась излучением светодиодов с длиной волны 470 нм и 505 нм. В системе регистрации использовались монохрома-

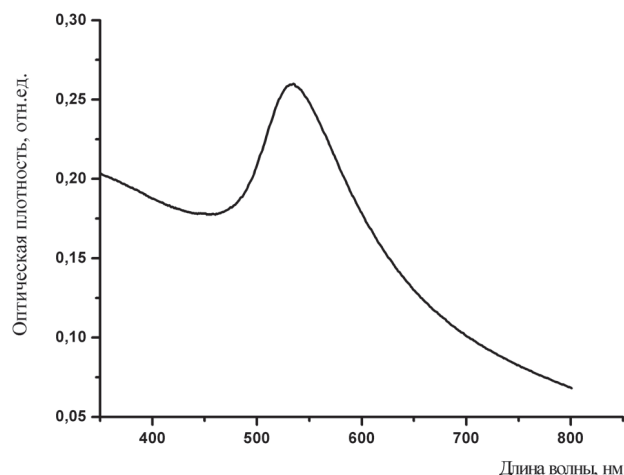


Рис. 1. Спектр поглощения коллоидного раствора золота.

тор ИСП-51 и ФЭУ-79 в режиме счета фотонов. Все спектры корректировались на спектральную чувствительность фотоприемника. Измерения проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптические и нелинейно-оптические свойства металлических наночастиц, в частности, коэффициенты преломления и поглощения существенно образом отличаются от свойств объемных металлов. На рис. 1 представлен спектр поглощения коллоидного раствора золота в спирте относительно спирта. Наблюдаемый максимум в области 528 нм связан с наличием в растворе наночастиц металла.

Пик в спектре поглощения появляется из-за поглощения света частицами золота, которое определяется оптическими свойствами объемного металла, размером частиц и показателем преломления спирта n . Полосу поглощения в видимой области связывают с плазменным резонансом [6, 7], который возникает в том случае, когда размеры частиц становятся меньше длины свободного пробега свободных электронов в массивном металле (несколько десятков нанометров). Рассеяние свободных электронов происходит в этом случае преимущественно на поверхности частицы, поэтому плазменная частота свободных колебаний электронов смещается из УФ в видимую область спектра. Таким образом, при уменьшении размеров частиц пик в поглощении, соответствующий плазменному резонансу, смещается в длинноволновую сторону.

Описание и интерпретация спектральных свойств наночастиц с поверхностным плазменным

резонансом возможны на основе теории Максвелла-Гарнета, рассматривающей среду с эффективной диэлектрической проницаемостью [7, 8]. При этом рассмотрение проводится в рамках рассеяния Ми с использованием классической модели Друде для металлических шаров, помещенных в диэлектрическую среду. Эта модель описывает диэлектрическую проницаемость коллоида через диэлектрическую проницаемость объемного металла и окружающей среды, а размер наночастиц влияет на частоту электронных столкновений в металле.

В рамках данной модели для одинаковых сферических частиц с размерами, намного меньшими длины волны излучения, помещенных в среду с коэффициентом преломления n , спектр поглощения определяется выражением:

$$\alpha(\omega) = 9 \frac{f\omega\varepsilon(\omega)^{3/2}}{c} \frac{\varepsilon_m''(\omega)}{(\varepsilon_m'(\omega) + 2\varepsilon(\omega))^2 + (\varepsilon_m''(\omega))^2} \quad (1)$$

где $\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon^L(\omega) + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\omega_\tau)}$ — комплексная диэлектрическая проницаемость объемного металла, ω_p — плазменная частота, $\varepsilon^L(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость металла, обусловленная вкладами решетки и связанных электронов,

$\omega_\tau = \frac{v_f}{l_e} + \frac{2v_f}{R}$ — частота столкновения электронов, f — объемная доля частиц, v_f — скорость Ферми, l_e — длина свободного пробега электронов для объемного металла, R — радиус наночастиц, λ — длина волны, c — скорость света в вакууме.

Условие резонанса — это равенство нулю члена $(\varepsilon_m'(\omega) + 2\varepsilon(\omega))$, откуда видно, что положение спектрального максимума зависит от $\varepsilon(\omega)$ ($\varepsilon(\omega)$ — действительная часть диэлектрической проницаемости окружающей среды; $\varepsilon_m'(\omega)$ — действительная часть диэлектрической проницаемости объемного металла).

В конечном итоге плазменная частота металла и показатель преломления окружающей среды определяют положение максимума поглощения коллоида, его амплитуда зависит от объемной доли металла, а полуширина определяется частотой электронных столкновений, которая зависит от размера наночастиц. Аналогичная модель используется и для интерпретации нелинейно оптических свойств металлических коллоидов, которые объясняются локальными полями. Согласно теории Максвелла-Гарнета, локальное поле увеличивает в γ раз электрическое поле около частицы. Фактор γ определяется как:

$$\gamma(\omega) = \frac{\varepsilon_{eff}(\omega) + 2\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon(\omega)} \quad (2)$$

где $\varepsilon_{eff}(\omega)$ — эффективная диэлектрическая функция композита.

На рис. 2 показаны нормированные экспериментальный (кривая 1) и теоретический, полученный по формуле (1) (кривая 2), спектры поглощения. Подгоночными параметрами служили радиус наночастиц и показатель преломления окружающей среды. При расчете использовались спектральные зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости объемного золота, приведенные в [9]. Моделирование экспериментальных зависимостей теоретической кривой дает значения радиуса наночастиц золота 2,5 нм, а показателя преломления среды, окружающей наночастицу $n = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \approx 3,3$. Данная величина значительно превышает соответствующее значение для спирта. Возможным объяснением такого результата является то, что наночастицы золота имеют углеродную оболочку, показатель преломления, которой превышает показатель преломления спирта. Величина максимального коэффициента поглощения позволяет оценить объемную долю золота в коллоидном растворе, оказавшуюся примерно равной $2,5 \cdot 10^{-7}$, следовательно, можно оценить концентрацию частиц $\text{Au} \sim 2,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, теоретическое моделирование спектра поглощения позволяет оценить параметры наночастиц в коллоидном растворе.

Вторая часть работы посвящена исследованию влияния металлических наночастиц на спектр фотолюминесценции раствора красителя Rhod-

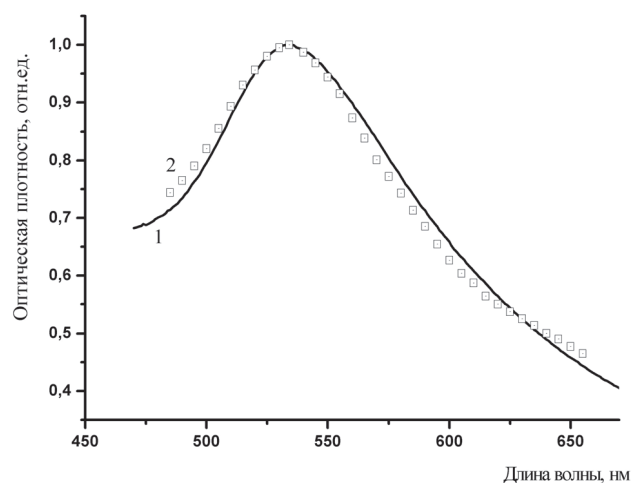


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения: 1 — экспериментальный и 2 — теоретический, полученный по формуле (1).

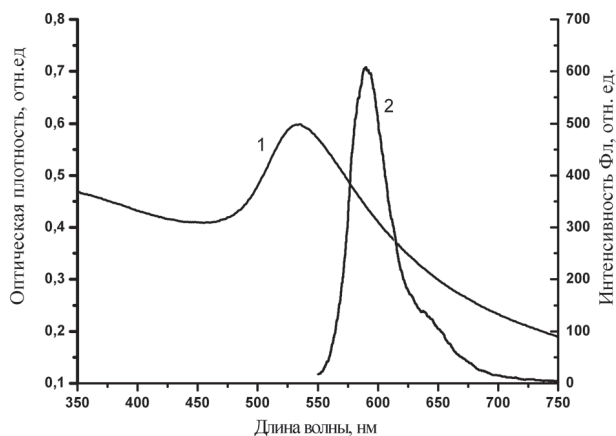


Рис. 3. Спектр поглощения коллоидного раствора золота в спирте относительно спирта (кривая 1) и фотолюминесценция раствора красителя при возбуждении светодионом с длиной волны 505 нм (кривая 2).

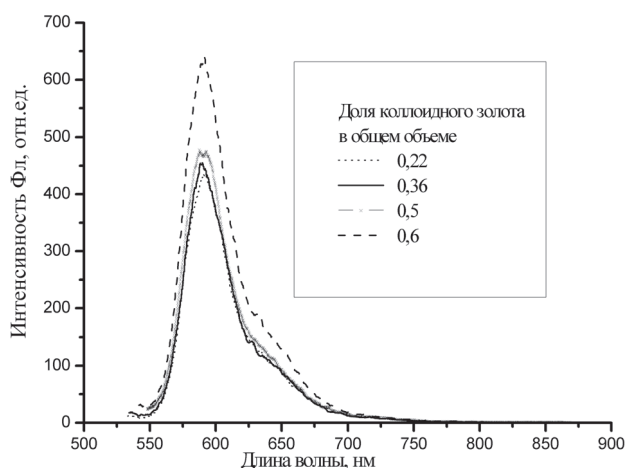


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции красителя при различных концентрациях коллоида Au и возбуждении светодионом с $\lambda = 505$ нм.

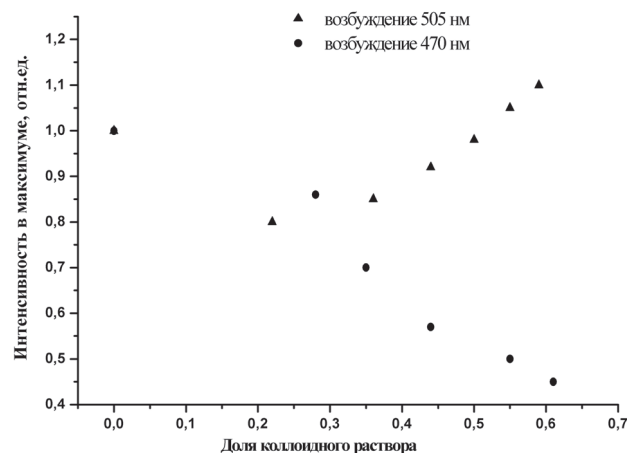


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции к интенсивности чистого раствора красителя от доли коллоидного раствора золота при различных длинах волн возбуждения.

amine 101 в этаноле. Целью работы являлось наблюдение резонансного взаимодействия, поэтому важно было подобрать краситель, излучение которого лежит в спектральной области, близкой к положению плазменного резонанса наночастиц золота. Этим условиям удовлетворяет краситель Rhodamine 101. На рисунке 3 представлены спектр поглощения коллоидного раствора золота (кривая 1) и фотолюминесценция раствора красителя при возбуждении светодионом с длиной волны 505 нм (кривая 2). Спектры фотолюминесценции красителя в зависимости от доли коллоидного раствора к общему объему показаны на рис. 4. Добавление раствора, содержащего наночастицы, приводило к уменьшению концентрации красителя. При разбавлении красителя чистым этиловым спиртом интенсивность в максимуме линии люминесценции уменьшается. Добавление к раствору красителя коллоидного раствора золота приводит к увеличению интенсивности люминесценции, несмотря на уменьшение концентрации красителя. На рис. 5 представлены зависимость интенсивности люминесценции красителя в максимуме излучения от доли коллоидного раствора Au в общем растворе при различных длинах волн возбуждения. Рост интенсивности фотолюминесценции мы связываем с увеличением скорости излучательных переходов при взаимодействии с металлическими наночастицами. Этот эффект наблюдается только при возбуждении с длиной волны 505 нм, возбуждение с длинами волн 365 и 470 нм не приводило к увеличению интенсивности. Таким образом, можно говорить о резонансном взаимодействии между молекулами красителя и наночастицами золота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в жидкости, определены размер, концентрация и показатель преломления окружающей среды. По спектрам поглощения получены значения радиуса наночастиц $\sim 2,5$ нм, концентрации $\sim 2,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и показателя преломления среды, в которую погружены наночастицы $\sim 3,3$. Значение показателя преломления позволяет предположить существование диэлектрической оболочки вокруг наночастиц. Наблюдалось влияние металлических наночастиц на интенсивность фотолюминесценции раствора красителя Rhodamine 101 в спирте в случае, когда возбуждающее излучение лежит в области плазменного резонанса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kalele S., Gosavi S.W., Urban J., Kulkarni S. K.* // *Current science*. 2006. Vol. 91. P. 1038.
2. *Chakraborty P.* // *Journal of Material Sciences*. 1998. Vol. 33. P. 2235.
3. *Amos R., Barnes W.L.* // *Phys. Rev. B*. 1997. Vol. 55. P. 7249.
4. *Drexhage K.H.* // In: *Progress in optics XII*. Amsterdam. 1974. Vol.12. P.165.

Кавецкая И.В. — к.ф.-м.н., доцент кафедры оптики и спектроскопии Воронежского государственного университета

Волошина Т.В. — к.ф.-м.н., доцент кафедры оптики и спектроскопии Воронежского государственного университета

Караванский В.А. — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Центра естественно-научных исследований института общей физики РАН им. А.М. Прохорова

Красовский В.И. — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Центра естественно-научных исследований института общей физики РАН им. А.М. Прохорова

5. *Караванский В.А., Симакин А.В., Красовский В.И.* // *Квантовая электроника*. 2004. Т. 34. Вып. 7. С. 644.
6. *Scaffardi L.B., Pellegrini N., O de Sanctis* // *Nanotechnology*. 2005. Vol. 16. P. 158.
7. *Mandal S. K., Roy R. K.* // *J. Appl. Phys. D*. 2002. Vol. 35. P. 2198.
8. *Arnold G.W. J.* // *Appl. Phys.* 1975. Vol. 46. P. 4446.
9. *Johnson P.B., Cristy R.W.* // *Phys.Rev.B*. 1972. Vol. 6. P. 4370.

Kavetskaya Irina V. — candidate of physical and mathematical sciences, associate professor of chair of Optics and Spectroscopy of Voronezh State University

Voloshina Tatjana V. — candidate of physical and mathematical sciences, associate professor of chair of Optics and Spectroscopy of Voronezh State University

Karavanskii Vladimir A. — candidate of physical and mathematical sciences, Senior Researcher Associate, Center of Natural Science Studies, A.M.Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences.

Krasovskii Vitaliy I. — candidate of physical and mathematical sciences, Senior Researcher Associate, Center of Natural Science Studies, A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences